



## 反応焼結法による酸窒化ケイ素焼結体の作製と諸特性に関する研究

著者	大橋 優喜
号	1843
発行年	1998
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/10650">http://hdl.handle.net/10097/10650</a>

氏 名	大 橋 優 喜
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成10年10月14日
学位授与の法的根拠	学位規則第4条第2項
最 終 学 歴	昭和60年3月 名古屋大学大学院理学研究科地球科学専攻前期課程修了
学 位 論 文 題 目	反応焼結法による酸窒化ケイ素焼結体の作製と 諸特性に関する研究
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 島田 昌彦 東北大学教授 平井 敏雄 東北大学教授 川崎 亮

## 論 文 内 容 要 旨

### 第1章 緒言

本章では、酸窒化ケイ素( $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ )についての従来の研究、本研究の目的、更に本研究の概要について述べた。

酸窒化ケイ素は、理論密度が小さく軽量であり、ヤング率、熱膨張率共に小さい。また Trigg and Jack(1984)によると等モルの  $\text{Si}_3\text{N}_4$  及び  $\text{SiO}_2$  粉末を出発原料として反応焼結法により緻密質酸窒化ケイ素焼結体を作製した場合、比較的高い室温強度(約 400MPa)をもつことが報告されている。更に Huang ら(1984)により報告されたように、反応焼結法により酸窒化ケイ素焼結体を作製した場合、その焼結体は優れた耐酸化性と低強度(270MPa)ながらも 1300℃まで強度低下がないことが知られている。

従って、今後の研究開発により酸窒化ケイ素焼結体の室温から高温にかけての更なる高強度化及び耐酸化性の向上が図られるならば、例えば①モノリシック材として高い高温強度と耐酸化性を持ち軽量であることから、一般的な高温構造材料としての応用、②低ヤング率、低熱膨張率、高強度といった特性から高耐熱衝撃性材料としての応用、③高弾性繊維及びウイスキーを強化材とした複合材料の高耐酸化性マトリックスとしての応用等が期待される。

$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ をはじめ、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$ 等の共有結合性の強い化合物は、自己拡散係数が小さく難焼結性であるため、緻密質焼結体を作製するためには、焼結に際してホスト化合物と反応して液相を生成するような金属酸化物等の助剤を添加し、液相を介した拡散および毛細管力による粒子の再配列により緻密化を図る必要がある。しかし、生成した液相は粒界相としてホスト粒子間に残存し、焼結体の特性を支配する。つまり粒界相を持つ焼結体は、粒界相の存在によりホスト材料の特性とは異なる性質を持ち、粒界相の化学的、物理的性質を制御することにより、焼結体特性を制御することも可能であると思われる。しかし酸窒化ケイ素の焼結体特性に及ぼす粒界相の影響について論じた研究は、現在のところ皆無である。従って本研究の第一の目的は、優れた機械的特性と耐酸化性をもった酸窒化ケイ素焼結体を創製するため、粒界相が焼結体特性に及ぼす影

響を把握することである。

更に  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$  等に比べ、酸窒化ケイ素焼結体は比較的低温で作製することが可能であり、また反応焼結の初期段階において比較的多量の液相が一時的に生成する。本研究の第二の目的は、酸窒化ケイ素焼結体を反応焼結により作製する場合における上述した製造プロセス上の特徴を生かした酸窒化ケイ素に最適の焼結体作製法を提案することである。

本研究では、上記の研究目的に沿って、①酸窒化ケイ素の生成メカニズムを明らかにして、緻密化に及ぼす核生成の影響を調べる。②  $\text{Si}_3\text{N}_4$  及び  $\text{SiO}_2$  粉末を出発原料として作製された酸窒化ケイ素焼結体の反応焼結に伴う粒界相の組成変化について検討する。③機械的特性及び耐酸化性と原料粉末に由来する不純物も含めた粒界相を構成する成分（化学組成）との関係を明らかにする。④反応焼結初期に一時的に生成する多量の液相を利用した２段階焼結法を開発する。以上について検討を行った。

## 第 2 章 酸窒化ケイ素の生成メカニズム

種子結晶を添加した試料と無添加試料について酸窒化ケイ素の生成過程を調べ、生成速度、微細構造及び緻密化に及ぼす核生成の影響について検討し、以下の事が明らかになった。

無添加試料では、生成反応初期において核生成が律速段階となり、酸窒化ケイ素の生成速度は非常に遅い。のに対し、種子結晶を添加すると添加量の増加に伴い生成速度が速まった。また、種子結晶無添加の場合、生成反応の開始と共に核生成と核成長がある時期まで同時進行し、ある時間経過した後、核生成は終了し、核成長のみが起こった。しかし種子結晶を添加した場合、核生成は反応開始と同時にほぼ終了し、核成長のみにより生成反応が進行した。Avrami 等による一次元核成長モデルを適用した結果、酸窒化ケイ素粒子の成長は界面反応律速で進行していることが判明した。

種子結晶を添加した場合、焼結初期において多数の酸窒化ケイ素柱状粒子が生成するため、緻密化が阻害された。従って、酸窒化ケイ素の反応焼結においては、原料粉末中に酸窒化ケイ素の核が存在せず、核生成速度の遅いことが、逆に緻密化には有利であることがわかった。

よって次章以降の実験においては、すべて種子結晶無添加の場合について検討を行った。

## 第 3 章 酸窒化ケイ素焼結体の反応焼結

$\text{CeO}_2$  を添加した酸窒化ケイ素の反応焼結に伴う粒界相\*の組成変化を分析電子顕微鏡を用いて調べた結果、以下のことが明らかとなった（\*但し、ここでは粒界相の化学組成は、焼結時に存在していた液相の化学組成をほぼそのまま反映しているものと考えた。）。液相は、まず共融点以上の温度において添加した全ての  $\text{CeO}_2$  と一部の  $\text{SiO}_2$  及び  $\text{Si}_3\text{N}_4$  より生成した。温度の上昇に伴って、残存した  $\text{SiO}_2$  粒子は液相中に溶解し、液相の  $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  比は一旦低下した。残存  $\text{SiO}_2$  が完全になくなった後、酸窒化ケイ素の生成反応は液相中の  $\text{SiO}_2$  成分を消費することにより進行するため、液相の  $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  比は増大した。また液相の  $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  比がある限界値より大きくなると、冷却過程で粒界 3 重点に存在するガラス相の一部が結晶化することが明らかとなった。焼結体中に占める粒界相（液相）の割合は、酸窒化ケイ素の生成に伴って液相中の  $\text{SiO}_2$  成分が消費されるため減少した。

## 第4章 酸窒化ケイ素焼結体の熱間静水圧焼結

複雑形状の焼結体の作製が可能なガス圧焼結と熱間静水圧(HIP)焼結の二段階焼結法について検討した結果、酸窒化ケイ素焼結体に最適の焼結プロセスを見出すことに成功した。

$\text{Si}_3\text{N}_4$ と $\text{SiO}_2$ 及び極微量の $\text{CeO}_2$ を出発原料として0.9MPaの窒素ガス圧下での焼結(一次焼結)とHIP焼結(二次焼結)により緻密質酸窒化ケイ素焼結体を作製した。まず一次焼結では、この出発組成において液相の生成量が比較的多いことを利用して、酸窒化ケイ素柱状粒子の生成速度の遅い温度条件で、粒子の再配列により開気孔が残らない状態まで焼結を行った。次にカプセルフリーHIP焼結を行い、完全に緻密化した。また、比較的高温(1800℃)でカプセルフリーHIP焼結を行ったため、1550℃以上で一次焼結し、酸窒化ケイ素柱状粒子の多量に生成した一次焼結体でも、開気孔さえ残留していなければ完全に緻密化が達成された。従って、1550℃以下で一次焼結し、一次焼結後の酸窒化ケイ素の生成量が少ない試料に関しては、より低温でカプセルフリーHIP焼結が可能であると思われる。

## 第5章 酸窒化ケイ素焼結体の機械的特性と粒界相

純度の異なる $\text{Si}_3\text{N}_4$ 原料を用い、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の同時添加及び希土類酸化物を単独で添加した場合の酸窒化ケイ素の反応焼結に伴う破壊強度、破壊靱性値等の機械的特性の変化について調べた。そして、これらの特性と粒界相との関係について検討し、反応焼結に伴う粒界相の組成変化と機械的特性の関係を明らかにすることができた。

高温域における破壊強度は、粒界に存在するガラス相の軟化温度(粘度)に依存し、それは、不純物濃度を含む化学組成により決定されるものと考えられた。特に窒化ケイ素原料粉末由来のF(フッ素)不純物の影響は大きかった。焼結時間が短く酸窒化ケイ素の生成量の少ない試料では、残存した粒界ガラス相の割合が多く、その不純物濃度は低いため、粒界ガラス相の軟化温度が高く、1500℃まで強度低下のない高温高強度焼結体を得られた。逆に焼結時間が長く酸窒化ケイ素の生成量の多い試料では、粒界ガラス相の割合も減少して、粒界ガラス相中に不純物が濃縮していくため、高温における強度劣化が著しかった。従って純度の高い原料を使用した場合、焼結時間の長い試料でも、高温強度の低下が非常に低く抑えられた。

破壊靱性値については、焼結時間の短い試料は低靱性、焼結時間の長い試料では高靱性となった。これは、反応焼結に伴う粒界ガラス相中における助剤成分濃度増大及び不純物(F)の濃縮による粒界ガラス相の熱膨張係数増大と粒界ガラス相の割合の減少により、粒界ガラス相中の引張り残留応力が増加したためと考えられた。特に不純物の影響は、反応焼結に伴う高温強度劣化と同様、破壊靱性値にも強く現れた。すなわち、反応焼結に伴う粒界ガラス相中に生じる残留応力の増大により、亀裂進展の際に粒界ガラス相内に微小亀裂が生じたか、或いは粒界ガラス相と酸窒化ケイ素界面の化学結合力がこの残留応力により弱められた結果、粒界破壊が生じ、それに伴う粒子の架橋等により破壊靱性値が増大した可能性が示唆された。

## 第6章 酸窒化ケイ素焼結体の酸化特性と粒界相

$Y_2O_3 + Al_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$  及び  $CeO_2$  の3種類の焼結助剤を用いて作製した酸窒化ケイ素焼結体について、各々の酸化挙動と酸化機構、及びそれらに与える不純物の影響について比較検討を行った。

$Y_2O_3$  と  $Al_2O_3$  を同時添加した酸窒化ケイ素焼結体の酸化においては、 $Y^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ に加え、 $Na^+$ 、 $K^+$ 等のアルカリイオンの表面への拡散によりガラス相が酸化層最表面に形成された。この層は試験温度において熔融状態であり、この酸化層中での酸素イオンの拡散速度は非常に速く、酸素の進入を抑制する保護膜としての機能は持っていなかった。この添加系の場合、酸化層中或いは粒界ガラス相での酸素の拡散が速く、 $Y^{3+}$ の拡散が酸化過程における律速段階と考えられた。

$Gd_2O_3$  を単独添加し高純度の原料を使用した場合における焼結体の酸化では、添加した  $Gd^{3+}$ の表面への拡散はほとんど認められず、表面の酸窒化ケイ素が酸化してクリストバライトが生成する反応のみが起こった。不純物量の多い原料を用いても、焼結時間を1時間程度とし酸窒化ケイ素の生成量を調整し、焼結体に占める粒界ガラス相の割合を少し増やすことにより、残留する粒界ガラス相中への不純物(F)の濃縮を抑え、粒界ガラス相中における助剤成分(希土類イオン)の拡散速度を低下させる事も可能である。これら試料の酸化過程における律速段階は、クリストバライト層を通じての酸素分子の拡散で、これらの焼結体は B-C 添加 SiC 焼結体以上に高い耐酸化性を示した。低純度の粉末を用い2時間以上の焼結を行った場合の焼結体の酸化では、粒界ガラス相中に存在する  $Gd^{3+}$ が多量に表面に拡散し、 $\alpha$ -クリストバライトと  $\alpha$ - $Gd_2Si_2O_7$  よりなる厚い酸化層が形成された。これは、残留した粒界ガラス相へ不純物が濃縮した結果、粒界ガラス相中における  $Gd^{3+}$ や酸素の拡散速度が速まったためと思われる。

いずれの添加系においても、原料の高純度化や酸窒化ケイ素の生成割合を抑制し、残留する粒界ガラス相中への不純物の濃縮を抑制することにより、粒界相を通じての金属イオンや酸素イオンの拡散速度が低下し、耐酸化性が改善されることが明らかとなった。

## 第7章 総括

$Si_3N_4$  及び  $SiO_2$  に微量の焼結助剤を添加して作製される酸窒化ケイ素焼結体は、液相焼結によって作製される  $Si_3N_4$  焼結体や SiC 焼結体と異なり、その反応焼結の進行に伴って焼結体特性が大きく変化する。これは、反応の進行に伴う液相(粒界ガラス相)の組成変化に影響されるところが大きく、液相焼結により作製される焼結体の材料設計にとって組織制御と共に粒界相を構成する成分の制御が如何に重要であるかが示された。最終的に粒界に残留するガラス相の全体に占める割合は、反応焼結の進行に伴い小さくなるが、ガラス相中の不純物濃度は逆に増大し、高温強度、耐酸化性の低下等を招いたり、大きな引張りの熱応力が粒界ガラス相に残留し、室温における破壊挙動に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。

また今回の研究成果より、粒界相の組成(特に不純物)制御による酸窒化ケイ素焼結体の高温構造材料としての諸特性向上に関する指針が得られた。

## 審査結果の要旨

高温高強度および耐酸化性に優れたセラミックスを高温構造材料として応用する開発研究が進む中で、酸窒化ケイ素はヤング率と熱膨張率が小さく、かつ耐酸化性に優れた素材でありながら、酸窒化ケイ素焼結体の諸特性と粒界相の関係を詳細に論じた研究は皆無である。本論文は、高温構造用部材として優れた機械的特性と耐酸化特性を有する酸窒化ケイ素焼結体を作製し、焼結体の諸特性が反応焼結の進行に伴う粒界ガラス相の組成変化、特に残留不純物濃度の増大に大きく影響されることを述べており、全編7章よりなる。

第1章は緒言であり、本研究の背景及び目的を述べている。

第2章では、窒化ケイ素とシリカとの反応による酸窒化ケイ素の生成過程を調べ、生成反応初期では核生成が律速段階となり酸窒化ケイ素の生成速度は非常に遅いことを明らかにし、酸窒化ケイ素粒子の成長は界面反応律速で進行していることを本研究で初めて明らかにしている。

第3章では、セリア添加系における酸窒化ケイ素の液相反応焼結において、粒界相の組成変化を分析電子顕微鏡を用いて詳細に調べ、焼結体中に占める粒界相割合は酸窒化ケイ素の生成に伴って液相中のシリカ成分が消費されることにより減少することを見出している。

第4章では、ガス圧焼結と熱間静水圧焼結の二段階焼結法を適用し、緻密質焼結体を作製する新しい焼結プロセスの開発に成功している。

第5章では、高温強度と粒界相の関係を詳細に検討し、粒界相中の不純物濃度を制御することで、高温高強度焼結体を作製することが可能であることを見出している。

第6章では、高温での耐酸化特性と粒界相中に含まれる不純物濃度との関係を検討し、不純物濃度の制御で耐酸化特性が改善されることを明らかにしている。

第7章は総括であり、本研究で得られた成果をまとめている。

以上要するに本論文は酸窒化ケイ素焼結体の諸特性と粒界相の関係を明らかにし、高温特性に優れた酸窒化ケイ素焼結体を開発した研究をまとめたものであり、材料物性学ならびにセラミックス材料学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。